

# 巯基修饰和胡敏酸包裹纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒的制备及其对溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附效果研究

王 萌<sup>1</sup>, 雷丽萍<sup>2</sup>, 方敦煌<sup>2</sup>, 徐照丽<sup>2</sup>, 陈世宝<sup>1\*</sup>

(1.农业部植物营养与养分循环重点实验室/中国农科院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081; 2.云南省烟草农业科学研究院, 云南 玉溪 653100)

**摘 要:** 采用改进的化学共沉淀法制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒, 利用 3-巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES)和胡敏酸(HA)对所制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行巯基修饰和胡敏酸包裹, 通过红外光谱(IR)、X 射线衍射分析(XRD)等方法对上述制备的纳米颗粒的性质进行了表征, 同时对上述不同的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒在恒温下对水体中金属离子( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )的吸附进行了研究。结果表明, 所制备的功能化前后的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纯度较高, 平均粒径约为 20~30 nm, 且分布均匀。不同纳米型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒对溶液中金属离子具有较好的吸附性能, 其吸附等温线均可以用 Langmuir 方程进行较好的拟合; 裸露的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒对  $\text{Pb}^{2+}$  最大吸附量( $b$ )达到  $172.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 经过胡敏酸包裹后的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸附量分别增加了 75.8% 和 231.5%; 对不同金属离子而言, 裸露的和巯基修饰的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对 3 种重金属离子的吸附能力的强弱为  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ , 而经胡敏酸包裹后的顺序则为  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ ; 与裸露的和巯基修饰的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相比, 经 HA 包裹的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  具有较高的吸附量和吸附亲和力参数, 而对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附无显著性差异。

**关键词:** 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 功能化; Pb; Cd; Cu; 吸附量

**中图分类号:** X703.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)08-1669-06

## Adsorption Studies on Aqueous $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ Ions by Thiol and Humic Acid Functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanoparticles

WANG Meng<sup>1</sup>, LEI Li-ping<sup>2</sup>, FANG Dun-huang<sup>2</sup>, XU Zhao-li<sup>2</sup>, CHEN Shi-Bao<sup>1\*</sup>

(1.Key Laboratory of Plant Nutrition and Nutrient Cycling, Ministry of Agriculture; Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2.Yunnan Academy of Tobacco Sciences, Yuxi 653100, China)

**Abstract:** The magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were prepared using modified chemical co-precipitation, and corresponding thiolated and coating nanoparticles were also obtained via surface mercaptopropyltriethoxysilane (MPTES) modification and humic acid (HA). The properties and structure of the nanoparticles were characterized by X-Ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR) etc. The application of the nanoparticles to the adsorption of aqueous  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  were also investigated in this study. The results showed that the average size of prepared nanoparticles were about 20~30 nm with homogeneous distribution; the nanoparticles could adsorb  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  in solution efficiently and the adsorption data were well fitted with the Langmuir isotherm. The sorption maxima of nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  to  $\text{Pb}^{2+}$  reached  $172.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , the sorption maxima of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  to  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  increased by 75.8% and 231.5% as compared with that of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. The adsorption of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MPTES}$  to metal ions followed the order  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ , but  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  followed the order  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ ; the coating of humic acid with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles could obviously improve its adsorption capacity for  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in solution, but marginal effect was observed for  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Keywords:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles; functionalizing; Pb; Cd; Cu; adsorption capacity

收稿日期: 2011-02-14

基金项目: 国家“863”计划项目(2008AA10Z404, 2006AA06Z360); 云南省烟草公司项目(08A03, 09YN006, 10YN16)

作者简介: 王 萌, 女, 在读研究生, 主要从事环境重金属污染防治研究。

\* 通讯作者: 陈世宝 E-mail: sbchen@caas.ac.cn

随着采矿、冶炼、电镀、化工和造纸等工业的迅速发展, 这些行业产生的含铅、镉、铬、铜、砷、汞等重金属的废水排入天然水体后, 不仅对水生生物构成威胁, 而且可能通过沉淀、吸附及食物链而不断富集, 破坏生态环境, 并最终危害到人类的健康。传统的污水处理方法效率低、成本高、存在二次污染, 而纳米技术的发展和运用很可能彻底解决这些问题。目前, 纳米材料在污水净化中的应用技术主要包括纳米过滤技术、纳米光催化技术及纳米吸附材料等<sup>[1-2]</sup>。金属氧化物是目前纳米技术在水体重金属污染防治应用较广的吸附材料之一, 近年来, 人们对超微颗粒特别是铁氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的研究日益增多, 目前国内外针对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的研究主要集中在磁记录材料、生物传感器、磁分离技术等方面的研究等<sup>[2-4]</sup>, 而对其在环境污染物去除方面研究并不多见。随着环境分子科学的不断发展, 近期有少数学者已经将纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的研究扩展到污染水体中重金属离子吸附研究<sup>[4-6]</sup>。如关晓辉等<sup>[4]</sup>利用纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与浮游球衣菌进行复合后, 对提高水溶液中的  $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$  吸附起到很好效果; Yavuz 等<sup>[7]</sup>利用单分散纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体在较低的磁场强度下对溶液中的砷进行去除研究, 结果显示当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒直径从 300 nm 减小到纳米型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒后, 其对溶液中 As 的去除效率增大几个数量级。本研究采用改进的共沉淀法制备纳米型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒, 并用 3-巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES)和胡敏酸(HA)对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行巯基修饰和胡敏酸包裹, 同时利用上述制备的纳米颗粒作为吸附剂, 研究其在恒温下对水体中金属离子( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )的吸附效果及相关机理, 以期通过探索获得经济、高效的重金属污水净化剂。

## 1 材料与方法

### 1.1 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒的制备

采用改进的化学共沉淀法进行纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的制备<sup>[4]</sup>。称取 2.0 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 5.2 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  以及 12.1 mol·L<sup>-1</sup> 的浓盐酸 0.85 mL 溶解于 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$  中, 经超声脱氧后将以上溶液滴加到 250 mL 浓度为 0.75 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液中, 反应温度为 80 ℃, 在  $\text{N}_2$  保护下进行搅拌。随着反应的进行, 反应液中出现黑色的沉淀。反应结束后, 利用外加磁场将所得沉淀从反应介质中分离出来, 并用去离子水清洗 3 次, 再用乙醇清洗 2 次。最后将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒配成浓度为 5 g·L<sup>-1</sup> 的乙醇溶液, 70 ℃真空干燥。

### 1.2 巯基修饰和胡敏酸包裹的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒制备

首先用乙醇和 2 mL 蒸馏水将 25 mL 浓度为 5 g·L<sup>-1</sup> 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  乙醇溶液稀释到 150 mL, 为了更好地分散  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 需将该溶液进一步超声 30 min。然后滴加 0.4 mL MPTES 或者 0.2 g 胡敏酸钠到以上混合溶液中, 室温  $\text{N}_2$  保护下搅拌 7 h。最后, 在转速为 10 000 r·min<sup>-1</sup> 的离心机上离心 30 min, 将 MPTES 修饰和胡敏酸包裹的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  从反应介质中分离, 并用乙醇溶液清洗 5 次。将所制备的纳米颗粒配成浓度为 1 g·L<sup>-1</sup> 的乙醇溶液, 70 ℃真空干燥后保存待用<sup>[8]</sup>。

### 1.3 样品的性质表征

为了对制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及功能化后的颗粒的物理化学性质进行表征, 利用  $\text{N}_2$ -吸附法(BET- $\text{N}_2$ , Nova Station C)对颗粒的比表面进行测定, 同时利用激光粒度测定仪(HORIBA LA-920)对颗粒的平均粒径进行测定; 利用 X 射线衍射((X-pert PRO MPD; Panalytical, Co. Ltd))及红外光谱仪(IR)(Spectrum-400)对功能化前后的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体结构的变化等进行了测定。

### 1.4 等温吸附

称取 0.20 g 上述不同纳米吸附剂于 50 mL 带盖的离心管中, 加入 30 mL 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 的  $\text{KNO}_3$  作为支持电解质溶液, 向其中分别加入如下浓度金属离子:  $\text{Pb}^{2+}$  为 0、1、5、10、20、30、60、120、180、240 mg·L<sup>-1</sup>;  $\text{Cd}^{2+}$  为 0、0.5、1、2、5、10、30、60、90、120 mg·L<sup>-1</sup>;  $\text{Cu}^{2+}$  为 0、1、5、10、20、30、60、120、180、240 mg·L<sup>-1</sup>。每个处理 3 次重复, 将加好样的离心管盖好并密封, 在恒温条件(25±2)℃下振荡 24 h 后, 离心(5 000 r·min<sup>-1</sup>)30 min, 过滤, 用原子吸收分光光度(AAS/FAAS; Varian AA 240FS +GTA)法<sup>[9]</sup>测定平衡后溶液中 Pb、Cd、Cu 的离子浓度, 对应上述 3 种金属的测定下限分别为 0.080、0.030 mg·kg<sup>-1</sup> 及 0.060 mg·kg<sup>-1</sup>。

根据下式计算吸附容量, 并绘制等温吸附线, 用 Langmuir 等温吸附方程进行拟合, 求出不同纳米颗粒对金属离子饱和吸附容量和平衡常数。

$$x/m = [(C_0 - C_e)]/m \times V$$

$$C_e/(x/m) = 1/kb + C_e/b$$

式中:  $C_0$  为金属离子( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )初始浓度;  $V$  为平衡溶液体积, mL;  $m$  为吸附剂用量, g;  $C_e$  为平衡溶液中的金属离子( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $x/m$  为吸附容量, mg·g<sup>-1</sup>;  $b$  为最大吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $k$  为吸附平衡常数, L·mg<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米颗粒(NPs)的性质表征

#### 2.1.1 不同 NPs 的粒径及比表面分析

纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  虽然具有巨大比表面,但也存在其表面原子配位不足的特点,对其表面进行巯基修饰可弥补其表面原子的配位不足,同时,利用胡敏酸包裹后,由于胡敏酸具有较大比表面,同时含有大量的羧基、羟基、氨基和甲氧基、酚羟基等多种活性基团,对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行胡敏酸包裹将可望显著增加纳米颗粒的吸附性能。本实验对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、巯基修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MPTES}$ )、胡敏酸包裹的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ ) 颗粒的比表面积、平均粒径及纯度进行测定,结果见表1。从表1看出,没有经过功能化处理的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的平均粒径为 20.1 nm,而经过巯基化和胡敏酸包裹后的平均粒径都有所增加,约为 30 nm,同时比表面积也有不同程度降低。

表1 不同纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的基本性质

Table 1 Characteristics of nanoparticles used for the experiments

| NPs                                  | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MPTES}$ | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 粒径/nm                                | 20.1                    | 30.2                                 | 30.5                              |
| 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 252.4                   | 207.5                                | 202.8                             |
| 纯度/%                                 | 99.2                    | 99.4                                 | 99.6                              |

#### 2.1.2 NPs 的红外光谱(IR)分析

一般地, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的吸收峰大概在  $580\text{ cm}^{-1}$  和  $400\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[4]</sup>;但由于纳米颗粒的尺寸效应,基团频率发生位移。由图1给出的上述不同 NPs 的红外光谱图可看出,在  $631$ 、 $579\text{ cm}^{-1}$  和  $443\text{ cm}^{-1}$  处有伸缩及弯曲振动而引起的明显的特征峰, $1617\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{OH}$  弯曲振动峰,在  $3379\text{ cm}^{-1}$  峰对应于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒上缔合  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰,这可能是样品中的水分或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面的羟基导致的。从  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  的红外光谱图可以看出,除出现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征峰外,在  $1342\text{ cm}^{-1}$  有  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰,表明羧酸根离子与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面以化学吸附形式相结合,因为自由羧酸根的吸收峰在  $1700\text{ cm}^{-1}$  以上<sup>[10]</sup>;从  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MPTES}$  的红外光谱图可以看出,在  $2545\text{ cm}^{-1}$  处有  $-\text{SH}$  伸缩振动峰,且巯基发生了漂移<sup>[11]</sup>,这说明改性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面有不饱和键,改性剂是通过化学键与纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相结合的,改性过程中未发生分解或其他化学反应。

#### 2.1.3 NPs 的 X 射线衍射分析

图2为裸露的、巯基修饰的及胡敏酸包裹的纳米

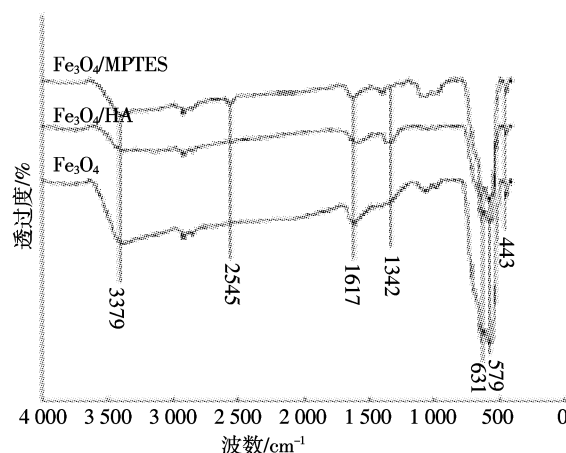


图1 功能化前后纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的红外光谱图

Figure 1 IR spectrum of bare and functionalized nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$

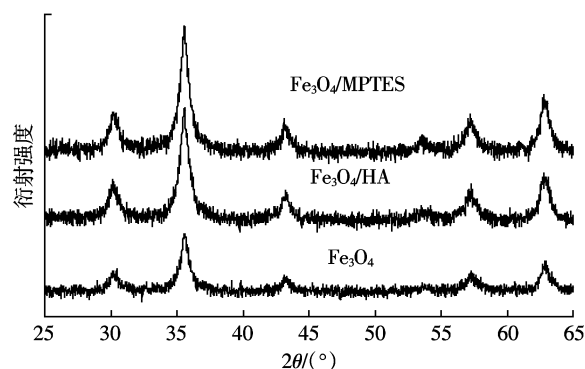


图2 功能化前后纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 X 射线衍射谱图

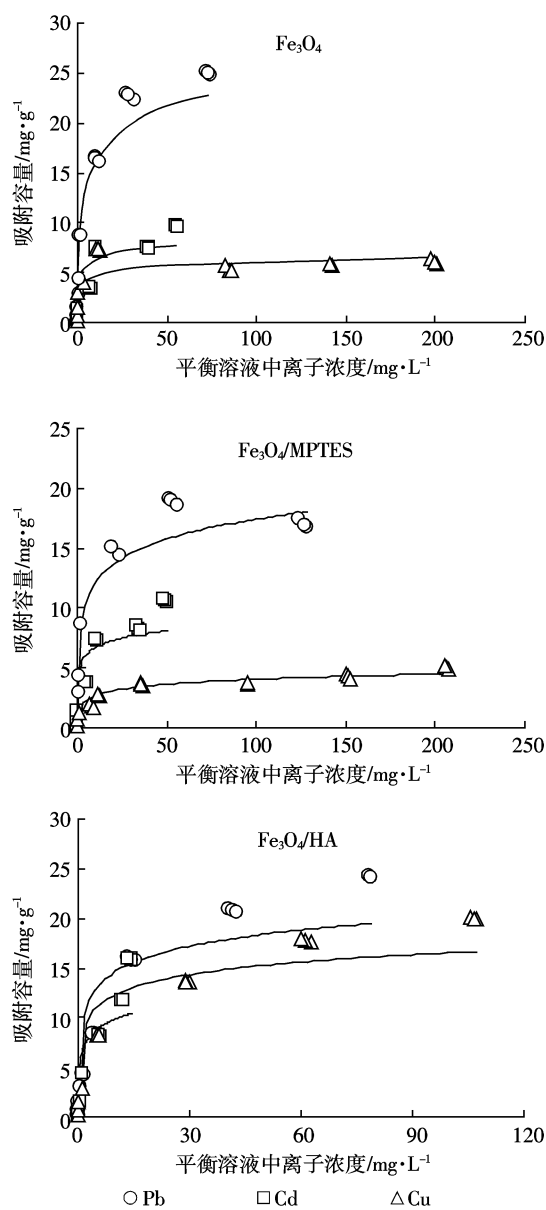
Figure 2 X-ray diffraction(XRD) patterns of bare and functionalized nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 X-光衍射谱图。从图中可以明显的看到功能化前后谱峰基本没有变化,表明在不同功能化过程中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构并没有改变。从图2上得到功能化前后 NPs 的衍射谱峰出现在  $2\theta=30.43^\circ$ 、 $35.80^\circ$ 、 $43.48^\circ$ 、 $57.35^\circ$ 、 $62.92^\circ$  处,与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  X 射线衍射标准卡片 JCPDS(19-0629)对比分析可看出,两图谱特征峰基本一致,同时也与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的立方晶面对应。

### 2.2 不同 NPs 对溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 的等温吸附

对不同的 NPs 对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  吸附反应进行等温方程计算表明,上述不同 NPs 对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  具有较强的吸附能力,且吸附方程可以很好的用 Langmuir 方程进行拟合。不同 NPs 对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  吸附反应过程的等温过程及其线性拟合见图3。

对上述吸附反应计算结果表明,裸露的及功能化的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对重金属的吸附能力都随重金属离子浓度的升高而增大,且最大吸附容量随溶液中离子浓度的增加而趋于极限值,当溶液中离子浓度增加到一



The data are from 24 h sorption experiment

图 3 不同吸附剂对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 吸附反应的等温过程及其线性(Langmuir)方程拟合曲线

Figure 3 Langmuir sorption isotherms of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> onto the adsorbents and their linear fittings after the transformation by the Langmuir Eq

定浓度后,吸附容量均维持为定值,呈现出典型的“L”型曲线反应过程<sup>[9,12]</sup>(图 3),这与 Langmuir 等温式相符,表明上述纳米吸附剂对重金属离子的吸附为单分子吸附,吸附达到平衡后,再延长反应时间或是增加溶液中吸附离子浓度也不能增加吸附容量,也表明上述纳米吸附剂对重金属的吸附以化学吸附为主、以沉淀-共沉淀反应为主的慢速反应过程<sup>[10]</sup>。

从上述纳米吸附剂对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 吸附的 Langmuir 特征参数值(表 2)可知,裸露的和巯基修饰的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 3 种重金属离子的吸附能力的强弱为 Pb<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>, 而经 HA 包裹后的顺序则为 Pb<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>,这可能与由于胡敏酸-Cu 的络合稳定常数(4.863)<sup>[13]</sup>大于胡敏酸-Cd 的络合常数(3.03)<sup>[14]</sup>有关;同时,与裸露的和巯基修饰的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相比,经 HA 包裹后对 Cu<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>表现了较好的吸附性能,如最大吸附量  $b$  值在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA 中 Cu<sup>2+</sup>为 131.6 mg·g<sup>-1</sup>,Cd<sup>2+</sup>为 105.3 mg·g<sup>-1</sup>,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Cu<sup>2+</sup>为 39.7 mg·g<sup>-1</sup>,Cd<sup>2+</sup>为 59.9 mg·g<sup>-1</sup>;而裸露的和 HA 包裹的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Pb<sup>2+</sup>都有较强的、较相近的吸附能力,如最大吸附量( $b$ )值在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA 中分别为 172.4 mg·g<sup>-1</sup> 和 161.3 mg·g<sup>-1</sup>,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MPTES 中为 117.6 mg·g<sup>-1</sup>。由此可见,经 HA 包裹可显著提高纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cd<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附能力,而经巯基修饰后吸附性能并未提高。

由于纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有比表面积大、反应活性高等特点,被认定是一种具有优良吸附性能的纳米材料,且有利于回收再利用,其在环境污染治理中的应用正日益受到重视。但是裸露的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在空气中容易被氧化,在水体中易于集聚<sup>[15]</sup>。因此,需对其进行功能化,使之能在空气中稳定存在,在应用时不受限制。最近有研究发现<sup>[16]</sup>,HA 对纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 有较高的亲和力,经 HA 包裹的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒一方面可避免 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的集聚,另一方面由于 HA 属于聚阴离子有机体,即带负电且阳离子代换量高,既可中和铁氧化物表面的正电荷,吸附重金属离子,又具较好的络合性能<sup>[17]</sup>,因此可改变纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面电荷和化学位点,增强对重金

表 2 不同吸附剂对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 吸附的 Langmuir 特征参数值

Table 2 Langmuir sorption parameters for the adsorbents to Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>

| NPs                                   | Pb <sup>2+</sup> |      |          | Cd <sup>2+</sup> |      |          | Cu <sup>2+</sup> |      |          |
|---------------------------------------|------------------|------|----------|------------------|------|----------|------------------|------|----------|
|                                       | $b$              | $k$  | $r^{2*}$ | $b$              | $k$  | $r^{2*}$ | $b$              | $k$  | $r^{2*}$ |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>        | 172.4            | 0.28 | 0.994 5  | 59.89            | 0.62 | 0.952 7  | 39.7             | 1.02 | 0.995 8  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MPTES | 117.6            | 0.51 | 0.996 2  | 67.11            | 0.46 | 0.958 3  | 32.05            | 0.13 | 0.980 4  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HA    | 161.3            | 0.29 | 0.982 2  | 105.3            | 0.39 | 0.870 8  | 131.6            | 0.27 | 0.983 4  |

注:\* 上述方程的拟合相关系数( $r^2$ )均显著( $P<0.01$ )。

属的吸附和络合性能<sup>[18]</sup>。Arias 等<sup>[19]</sup>研究发现,经过 HA 包裹可提高粘土矿物高岭石(Kao)吸附  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的能力,分析其原因可能与包裹后的高岭石表面基团的负电性增加进而增加了对重金属的吸附位有关;此外,Senesi 等<sup>[20]</sup>研究发现 HA 对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  有较强的亲和性,这主要是因为 HA 有较高的分子量,在水体中有较低的移动性,易于与金属形成沉淀。综上所述,目前利用 HA 包裹及巯基化的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒进行重金属吸附的研究还鲜见报道。

本实验结果表明,经 HA 包裹后,显著提高了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力,而经巯基修饰后对提高  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能影响不大;尽管 Yantasee 等<sup>[11]</sup>采用二巯丁二酸(DMSA)巯基修饰纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为吸附剂去除溶液中的 Hg、Ag、Ti 获得较好去除效果,但本研究采用3-巯丙基三乙氧基硅烷修饰纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对提高溶液中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能影响并不大,这可能是由于 DMSA 本身是一种金属螯合剂,对外源性金属离子有良好的络合作用有关。

### 3 结论

(1)利用改进的化学共沉淀法制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒,并利用 3-巯丙基三乙氧基硅烷及胡敏酸对制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒进行功能化处理,通过 IR、BET- $\text{N}_2$ 、XRD 等对制备的不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒性质表征表明:制备的不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒分布均匀,平均粒径约为 20~30 nm,不同功能化处理增加了颗粒的粒径。

(2)利用上述制备的不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒对水体中金属离子( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )吸附实验结果表明,不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒对溶液中金属离子具有较好的吸附性能,其中,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒对  $\text{Pb}^{2+}$  最大吸附量达到  $172.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其吸附等温线均可以用 Langmuir 方程进行较好的拟合。

(3)相比而言,裸露的和巯基修饰的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒对上述 3 种重金属离子的吸附能力的强弱为  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ ,而经 HA 包裹后的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒则为  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ ;与裸露的和巯基修饰的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相比,经 HA 包裹后对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  具有较高的吸附量和吸附亲和力参数,而对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附特征无显著性的变化。

(4)经过胡敏酸包裹后的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  显著提高了颗粒对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸附量,最大吸附量分别增加了 75.8% 和 231.5%,这表明胡敏酸包裹可显著提高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒对水体中  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的去除效率。

### 参考文献:

- [1] 王 萌,陈世宝,李 娜,等.纳米材料在污染土壤修复及污水净化中应用前景探讨[J].中国生态农业学报,2010,18(2):434-439.  
WANG Meng, CHEN Shi-bao, Li Na, et al. A restricted review on the application of nanoscale amendments in remediation of polluted soils and waters[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(2):434-439.
- [2] 赵永纲,沈昊宇,李 勃,等.氨基功能化纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性高分子吸附剂对废水中 Cr(VI) 的吸附研究[J].化学学报,2009,67(13):1509-1514.  
ZHAO Yong-gang, SHEN Hao-yu, LI Qing, et al. Adsorption studies on Cr(VI) in wastewater by  $\text{NH}_2$ -functionalized Nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic composites[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(13):1509-1514.
- [3] 贺全国,吴 伟,陈 洪.磁性纳米粒子在生物传感器中的应用研究进展[J].化学传感器,2007,27(1):9-22.  
HE Quan-guo, WU Wei, CHEN Hong. Advances of biosensors involving magnetic nanoparticle[J]. *Chemical Sensors*, 2007, 27(1):9-22.
- [4] 关晓辉,赵 洁,秦玉春.纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备及其辅助吸附重金属离子的特性[J].环境化学,2005,24(4):409-412.  
GUAN Xiao-hui, ZHAO Jie, QIN Yu-chun. Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and its character of auxiliary adsorption to heavy metal ions[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(4):409-412.
- [5] Chang Y C, Chen D H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 283:446-451.
- [6] 吴平霄,徐玉芬,朱能武,等.高岭土/胡敏酸复合体对重金属离子吸附解吸实验研究[J].矿物岩石地球化学通报,2008,27(4):356-362.  
WU Ping-xiao, XU Yu-fen, ZHU Neng-wu, et al. Study of heavy metal adsorption-desorption on kaolinite/humic acid complex[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2008, 27(4):356-362.
- [7] Yavuz C T, Mayo J T, Yu W W, et al. Low-field magnetic separation of monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystals[J]. *Science*, 2006, 314:964-967.
- [8] 盘荣俊,何宝林.纳米颗粒表面包覆技术[J].化学与生物工程,2005,7:40-42.  
PAN Rong-jun, HE Bao-lin. Surface coating technologies of nanoparticles[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2005, 7:40-42.
- [9] Chen S B, Ma Y B, Chen L, et al. Comparison of Pb(II) immobilized by bone char meal and phosphate rock; Characterization and kinetic study[J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, 2010, 58:24-32.
- [10] Liu J F, Zhao Z S, Jiang G B. Coating  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42:6949-6954.
- [11] Yantasee W, Warner C L, Sangvanich T. Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41:5114-5119.
- [12] Anderson M A, Robin A J. Aqueous solution absorptive chemical[M].

Beijing: Science Publishing Company, 1989: 1–369.

- [13] 刘小虎, 贾庆宇, 高春丽, 等. 土壤胡敏酸与铜、锌离子的络合特征及生物有效性的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(5): 681–686.
- LIU Xiao-hu, JIA Qing-yu, GAO Chun-li, et al. Complexing characteristics of HA with copper and zinc and their biological availability[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2006, 12(5): 681–686.
- [14] 华 璐, 陈世宝, 白玲玉, 等. 土壤腐植酸与  $^{109}\text{Cd}$ 、 $^{65}\text{Zn}$  及其复合存在的络合物稳定性研究[J]. 中国农业科学, 2001, 34(2): 187–191.
- HUA Luo, CHEN Shi-bao, BAI Ling-yu, et al. Studies on stability of  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  complex with humus acids [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2001, 34(2): 187–191.
- [15] Ngomsik A F, Bee A, Draye M, et al. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: A review [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2005, 8: 963–970.
- [16] Ills E, Tombacz E. The role of variable surface charge and surface complexation in the absorption of humic acid on magnetite [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2003, 230: 99–109.
- [17] Tombacza E, Libora Z, Illés E, et al. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 257–267.
- [18] Murphy E M, Zachara J M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and in-organic contaminants in groundwater[J]. *Geoderma*, 1995, 67: 103–124.
- [19] Arias M, Barral M T, Mejuto J C. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids[J]. *Chemosphere*, 2002, 48: 1081–1088.
- [20] Senesi N, Sposito G, Holtzclaw K M, et al. Chemical properties of metal-humic acid fractions of a sewage sludge-amended Aridisols[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1989, 18: 186–194.